

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-096768

(43)Date of publication of application : 08.04.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

(21)Application number : 04-244390

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 14.09.1992

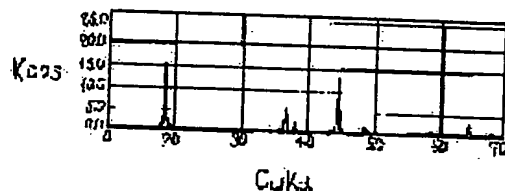
(72)Inventor : NITTA YOSHIKI
HARAGUCHI KAZUNORI
KOBAYASHI SHIGEO
OKAMURA KAZUHIRO
OTA AKIRA

(54) MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ with high capacity (wherein mole numbers of x and y are $0 < x < 0.3$ and $1.0 < y < 1.3$) in a positive electrode active material for nonaqueous electrolytic secondary battery.

CONSTITUTION: An active material is represented by a chemical formula $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$, wherein the mole numbers of x and y are $0 < x < 0.3$ and $1.0 < y < 1.3$. By using, as starting materials, at least one nickel compound selected from groups of manganese compounds corresponding to the atomic mole number of Mn shown by x and $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{NiCO}_3$ corresponding to the atomic mole number of Ni shown by $1-x$, and a lithium compound corresponding to the Li atomic mole number shown by y, they are subjected to a first thermal treatment after preliminarily dried and passed through a temperature lowering process to provided an intermediate. Thereafter, it is subjected to a second thermal treatment at a temperature different from the first thermal treatment, and baking is conducted in an oxidizing atmosphere using air or oxygen as the treatment atmosphere.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-96768

(43)公開日 平成6年(1994)4月8日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 4/58

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-244390

(22)出願日 平成4年(1992)9月14日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 新田 芳明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 原口 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小銀治 明 (外2名)

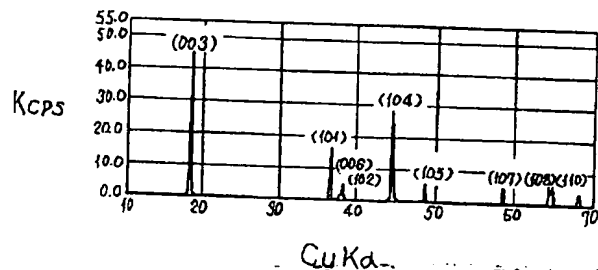
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池用正極活物質の製造法

(57)【要約】

【目的】 非水電解液二次電池用正極活物質に関し、高容量な $Li_yNi_{(1-x)}Mn_xO_2$ (ここで、 x 、 y のモル数は $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ である)を得ることができる製造法を提供するものである。

【構成】 活物質材料が化学式 $Li_yNi_{1-x}Mn_xO_2$ において、式中 x 、 y のモル数が $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ で表されるものであって、 x が示すMnの原子モル数に相当するマンガン化合物と $1-x$ が示すNiの原子モル数に相当するNi(OH)₂、NiCO₃の群の中から選ばれた少なくとも1種のニッケル化合物と y が示すLi原子モル数に相当するリチウム化合物を出発物質として、これらを予備乾燥後、第1の熱処理を施し、降温過程を経て中間体を得た後、再度第1熱処理とは異なる温度で第2の熱処理を施し、焼成の処理雰囲気は空気もしくは酸素を用いる酸化雰囲気である合成方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】活物質材料が化学式 $Li_yNi_{1-x}Mn_xO_2$ において、式中 x, y のモル数が $0 \leq x \leq 0.3, 1.0 \leq y \leq 1.3$ で表されるものであって、 x が示すMnの原子モル数に相当するマンガン化合物と $1-x$ が示すNiの原子モル数に相当するニッケル化合物と y が示すLi原子モル数に相当するリチウム化合物を出発物質として、これらを予備乾燥後、第1の熱処理を施し、降温過程を経て中間体を得た後、再度第1熱処理とは異なる温度で第2の熱処理を施す合成方法であり、焼成の処理雰囲気は酸化雰囲気である非水電解液二次電池用正極活物質の製造法。

【請求項2】上記化学式 $Li_yNi_{1-x}Mn_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.3, 1.0 \leq y \leq 1.3$)である正極活物質の合成において用いる酸化雰囲気が空気である請求項1記載の非水電解液二次電池用正極活物質の製造法。

【請求項3】上記化学式 $Li_yNi_{1-x}Mn_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.3, 1.0 \leq y \leq 1.3$)である正極活物質の合成において用いる酸化雰囲気が酸素である請求項1記載の非水電解液二次電池用正極活物質の製造法。

【請求項4】活物質材料が化学式 $Li_yNi_{1-x}Mn_xO_2$ において、式中 x, y のモル数が $0 \leq x \leq 0.3, 1.0 \leq y \leq 1.3$ で表されるものであって、 x が示すMnの原子モル数に相当するマンガン化合物と $1-x$ が示すNiの原子モル数に相当するNi(OH)₂、NiCO₃の群の中から選ばれた少なくとも1種のニッケル化合物と y が示すLi原子モル数に相当するLiNO₃水和物を出発物質として、これらを予め150℃で15時間予備乾燥後、第1の熱処理として550～650℃で15～20時間焼成を施し、その後、常温を経由して図1のX線回折図が示す結晶構造を有する中間体を得た後、再度第1の熱処理とは異なる700～800℃で20～25時間、第2の熱処理を施して図2のX線回折図が示す結晶構造を有する目的物を得る合成方法であり、焼成の処理雰囲気が空気または酸素を用いた酸化雰囲気である非水電解液二次電池用正極活物質の製造法。

【請求項5】活物質材料が化学式 $Li_yNi_{1-x}Mn_xO_2$ において、式中 x, y のモル数が $0 \leq x \leq 0.3, 1.0 \leq y \leq 1.3$ で表されるものであって、 x が示すMnの原子モル数に相当するマンガン化合物と $1-x$ が示すNiの原子モル数に相当するNi(OH)₂、NiCO₃の群の中から選ばれた少なくとも1種のニッケル化合物と y が示すLi原子モル数に相当するLi₂CO₃を出発物質として、これらを予め150℃で15時間予備乾燥後、第1の熱処理として650～750℃で15～20時間焼成を施し、その後、常温を経由して図3のX線回折図が示す結晶構造を有する中間体を得た後、再度第1の熱処理とは異なる800～900℃で20～25時間、第2の熱処理を施して図2のX線回折図が示す結晶構造を有する目的物を得る合成方法であり、焼成の処理

雰囲気は空気または酸素を用いた酸化雰囲気である非水電解液二次電池用正極活物質の製造法。

【請求項6】活物質材料が化学式 $Li_yNi_{1-x}Mn_xO_2$ において、式中 x, y のモル数が $0 \leq x \leq 0.3, 1.0 \leq y \leq 1.3$ で表されるものであって、 x が示すMnの原子モル数に相当するマンガン化合物と $1-x$ が示すNiの原子モル数に相当するNi(OH)₂、NiCO₃の群の中から選ばれた少なくとも1種のニッケル化合物と y が示すLi原子モル数に相当するLiNO₃水和物を出発物質として、これらを予め150℃で15時間予備乾燥後、第1の熱処理として700～800℃で20～25時間焼成を施し、その後、常温を経由して図4のX線回折図が示す結晶構造を有する中間体を得た後、再度第1の熱処理とは異なる250～350℃で10～15時間、第2の熱処理を施して図2のX線回折図が示す結晶構造を有する目的物を得る合成方法であり、焼成の処理雰囲気が空気または酸素を用いた酸化雰囲気である非水電解液二次電池用正極活物質の製造法。

【請求項7】活物質材料が化学式 $Li_yNi_{1-x}Mn_xO_2$ において、式中 x, y のモル数が $0 \leq x \leq 0.3, 1.0 \leq y \leq 1.3$ で表されるものであって、 x が示すMnの原子モル数に相当するマンガン化合物と $1-x$ が示すNiの原子モル数に相当するNi(OH)₂、NiCO₃の群の中から選ばれた少なくとも1種のニッケル化合物と y が示すLi原子モル数に相当するLi₂CO₃を出発物質とし、合成過程が予め150℃で15時間予備乾燥後第1の熱処理として800～900℃で20～25時間焼成を施し、その後、常温を経由して図5のX線回折図が示す結晶構造を有する中間体を得た後、再度第1の熱処理とは異なる250～350℃で10～15時間、第2の熱処理を施して図2のX線回折図が示す結晶構造を有する目的物を得る合成方法であり、焼成の処理雰囲気が空気または酸素を用いた酸化雰囲気である非水電解液二次電池用正極活物質の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池、特にリチウム複合酸化物を正極の活物質材料に用いた電池の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、AV機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高い。

【0003】このような点で非水系二次電池、特にリチウム二次電池は、とりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

【0004】上記の要望を満たす正極活物質材料としてリチウムをインターカレーション、デインターカレーションすることのできるLiCoO₂、LiNiO₂あるいは

はこれらの酸化物に遷移金属元素を一部置換した複合酸化物などの層状化合物の研究開発が盛んに行われている。

【0005】例えば特開平2-40861号公報では $\text{Li}_y\text{Ni}_{2-y}\text{O}_2$ の合成を空気雰囲気中で600~800℃の温度で加熱することにより得られるとしている。

【0006】あるいは、特開平3-49155号公報では $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ の合成を空気雰囲気中で900℃の温度で5時間加熱することにより得られるとしている。

【0007】また、特開平4-181660号公報では LiMO_2 (MはCo, Ni, Fe, Mnの内から選択される1種または2種以上の元素) の合成を600~800℃の温度で加熱することにより得られるとし、好ましくは800℃で6時間の処理を2回行うことが良好であるという提案がなされている。

【0008】そのほか、特公平4-24831号公報では $\text{A}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (但しAはアルカリ金属、Mは遷移金属、NはAl, In, Snの中の少なくとも1種で $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0.01 \leq z \leq 0.10$) の合成に当たっては、例えば650℃で5時間仮焼し、次いで850℃で12時間いずれも空気雰囲気中で焼成することにより得られると提案している。

【0009】そして、これらの活物質材料を用いて4V級の放電電圧をもった高エネルギー密度の二次電池の具体化開発が進められている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 LiNiO_2 やその複合酸化物はリチウムに対し4V以上の電位を示し、正極活物質として用いると100mAh/g以上の放電容量が得られるなど、高エネルギー密度を有する二次電池の実現が期待できる。

【0011】この種の層状構造を有する活物質の充放電容量は、合成された活物質の結晶構造に起因する。すなわち、目的とする活物質の結晶構造が空間群R-3mに帰属する層状の結晶構造ですべてを占めることができれば充放電容量は最大に得られる。

【0012】しかし、多くの場合、合成の経路で空間群Fm3mに帰属する岩塩構造の結晶領域ができる。すなわち、合成時のLi熱拡散において十分な酸素が与えられない場合あるいはLiが結晶マトリクスに十分拡散でき得るだけの熱振動や十分な反応時間が与えられない場合に岩塩構造領域が生じる。

【0013】この領域が存在すると、Liイオンの移動、拡散、収納サイトが極端に減少し、結果として充放電容量が低下するという問題が生じる。

【0014】そして、従来の提案に基づいた方法でNi系の複合酸化物を合成した場合、上記のような理由で高容量が得られる空間群R-3m構造の活物質を得ること

は困難であった。

【0015】例えば、 LiNiO_2 を空気雰囲気中で600~800℃で1回ないし2回焼成をそれぞれ10時間以内で行っても、図6のX線回折図が示すように完全な空間群R-3m構造を保持した結晶構造を得ることはできない。すなわち、図6のミラー指数(003)面に対する(104)面のピーク強度比は1より大きく、同様に(101)面に対する(102)ないし(006)面のピーク強度比も1より大きくなっており、空間群R-3mが主構造である図2の各ピーク強度比と大きく異なる。また、結晶格子パラメータである格子定数は、図2の場合、 a_0 が2.885Å, c_0 が14.192Åであったのに対し、図6の場合、 a_0 が2.905Å, c_0 が14.235Åとなり、格子が膨張する挙動を示した。

【0016】このような格子の膨張やピーク強度比が異なることから、空間群R-3mと結晶パラメータが類似した空間群Fm3m領域が混在し、結晶空間が歪んだものと考えられる。

【0017】したがって、このような合成方法では十分な充放電容量を有した活物質が得られないという課題が生じる。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明は、活物質材料が化学式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ において、式中x, yのモル数が $0 \leq x \leq 0.3$, $1.0 \leq y \leq 1.3$ で表されるものであって、xが示すMnの原子モル数に相当するマンガン化合物と $1-x$ が示すNiの原子モル数に相当するNi(OH)₂, NiCO₃の群の中から選ばれた少なくとも1種のニッケル化合物とyが示すLi原子モル数に相当するリチウム化合物を出発物質とし、合成過程が予備乾燥後、第1の熱処理を施し、降温過程を経て中間体を得た後、再度第1熱処理とは異なる温度で第2の熱処理を施し、焼成の処理雰囲気が空気もしくは酸素を用いる酸化雰囲気である合成方法を用いるものである。

【0019】具体的な合成方法は、出発物質のリチウム化合物が LiNO_3 水和物の場合、第1の熱処理として550~650℃で15~20時間焼成し、その後常温を経由して中間体を得、その後再び700~800℃で20~25時間第2の熱処理を施すものである。一方、リチウム化合物が Li_2CO_3 の場合、第1の熱処理として650~750℃で15~20時間焼成し、その後常温を経由して中間体を得、その後再び800~900℃で20~25時間第2の熱処理を施すものである。

【0020】あるいは、出発物質のリチウム化合物が LiNO_3 水和物の場合、第1の熱処理として700~800℃で20~25時間焼成し、その後常温を経由して中間体を得、その後再び250~350℃で10~15時間第2の熱処理を施すものである。一方、リチウム化合物が Li_2CO_3 の場合、第1の熱処理として800~

900℃で2.0～2.5時間焼成し、その後常温を経由して中間体を得、その後再び250～350℃で10～15時間第2の熱処理を施すものである。

【0021】このような合成方法を用いることにより、充放電容量の高い非水電解液二次電池用正極活物質が得られることを見出したものである。

【0022】

【作用】空間群R-3m構造を有するこの種のLiNiO₂の合成は、出発物質のNi、Li化合物から直接、熱処理を受けて得られるのではなく、中間体を経由してから図2で示した最終目的物が得られる。この中間体は、出発材料のLi化合物が硝酸塩である場合、出発材料のNi化合物であるNi(OH)₂もしくはNiCO₃が一旦、配位子交換を行ってアルカリ金属類との反応性が高い塩基性硝酸ニッケルを経て、さらに菱面体構造を主とするNiO化合物にLiが挿入された生成物の形態を有する。また、出発材料のLi化合物が炭酸塩である場合、出発材料のNi化合物であるNi(OH)₂もしくはNiCO₃が直接菱面体構造を主とするNiO化合物に溶解Liが挿入された生成物の形態を有する。いずれのLi化合物を用いても中間体の形態は、図1、図3で見られる菱面体構造を主とするNiO型の化合物であり、硝酸塩系では600℃付近、炭酸系では700℃付近で生成していることを高温X線回折装置により確認している。なお、Li塩の種類によって生成温度過程が異なるのは、融点が前者の硝酸塩の場合260℃付近に、後者の炭酸塩の場合700℃付近に存在するため、熱分析により確認している。

【0023】この中間体は、空間群R-3m構造に変化する前段階、いわゆる前駆体として位置付けることができる。すなわち、菱面体構造を主とするNiO型と同様の酸素最密充填形式を持ち、しかもNiとO原子の近接位置にLiサイトを持ち合わせているため、R-3m構造への変化を容易にするものと考えられる。R-3mへの構造変化では中間体合成温度より高温にする必要があり、硝酸塩系では700℃以上、炭酸系では800℃以上で生成していることを高温X線回折装置により確認している。また、両者とも950℃以上の温度ではR-3m構造とは異なった同定不明の結晶構造が見られた。したがって、焼成温度範囲上限は950℃としなければならない。

【0024】この中間体を生成した後、焼成温度を維持あるいは昇温した場合、上記と同様の理由で良好な空間群R-3m構造を有した活物質が得られるはずであるが、常温まで降温後混合し、再熱処理したものと比較して良好なものが得られなかった。これは、降温過程で熱振動を一旦減少させることで、過度の原子移動や遷移など一連の反応過程を休止し、金属と酸素間の配列を整え、部分的なR-3m構造への構造変化を止めることおよび焼結体の粉碎と混合により活物質材料のバルクを均

一化させることが重要であることを示している。

【0025】したがって、第1の熱処理を加え、常温まで降温して一旦中間体を生成してから、再び熱処理を行うことが重要である。

【0026】一方、中間体であるLi挿入型NiO化合物を常温において經由せずに空間群R-3m構造を得る場合、上述のように確かに良好な特性を示すものは得難い。

【0027】しかし、このように直接R-3m構造を得ようとして良好な特性が得られにくい活物質であっても、これを先の中間体とは異なる別の中間体として考えれば、次のような方法で良好なR-3m構造が得られる。すなわち、不完全なR-3m構造の中間体を後工程として粉碎混合後、再度熱処理を加えることで、金属と酸素間の再配列を行い、活物質バルク表面のLi濃度の不均一性を改善することができる。なお、この場合の再加熱温度は、この中間体合成温度よりも低温であることが望ましい。

【0028】また、いずれの焼成パターンにおいても共通なことは、処理雰囲気は酸化雰囲気をを用いることである。もともと、Ni酸化物(形式価数3価として)は3d軌道の上位バンドを形成するe_g軌道に電子が0～1個(1電子反応として)存在するといわれており、電子和反応は起こりにくい性質を持ち合わせている。

【0029】Liの挿入過程は、電子和反応を余儀なくさせられるから、配位子である酸素が相当量存在しなければLiのマトリクス内挿入が困難になる。

【0030】したがって、合成雰囲気は酸化雰囲気で行うことが重要であり、好ましくは酸素雰囲気下で行うことが良い。

【0031】

【実施例】以下、図面とともに本発明を具体的な実施例に沿って説明する。

【0032】Li_yNi_{1-x}Mn_xO₂の合成の基本は、主材料としてNi(OH)₂もしくはNiCO₃、LiNO₃水和物もしくはLi₂CO₃、マンガン化合物として例えばMnO₂を所定の組成比率になるように混合した後、錠剤に成形して150℃で15時間予備乾燥を行う。これは出発材料の付着水分を除去する必要があるためである。

【0033】次いで、第1の熱処理を施し、その後常温を経由して粉碎混合の後、再度第1の熱処理とは異なる温度で第2の熱処理を施すものである。焼成雰囲気は酸化雰囲気とし好ましくは酸素を用いるものである。

【0034】これらの正極活物質の最適値を選択するため、試験的にモデルセルを用いて単極の充放電容量試験により評価した。試料電極の構成は、正極活物質とアセチレンブラックとフッ素樹脂系結着剤が重量比で7:

1.5:1.5となるように混合した正極合剤0.4gを8cm²のメッシュ状の電極に充填し、対極Li、参照

極を別のLi、電解液をエチレンカーボネートとジエチレンカーボネート1:1の混合溶媒にLiPF₆1モル/l溶解した溶液50mlとし、充放電条件は0.5mA/cm²の定電流で下限電圧3.0V、上限電圧4.3Vの範囲で行った。

【0035】次に、Li_yNi_{1-x}Mn_xO₂の組成範囲について説明する。この種の化合物はLiNiO₂としても十分な電気化学的特性が得られるが、Mn添加は混合原子価状態が得られ、特に活物質の電気伝導度や放電動作電圧をより高くする効果があり、高エネルギー化に有用な手法である。

【0036】種々の方法によって上記活物質を合成したが、xの範囲が0.3を越えるものはそれ以下のものに比べて結晶構造がブロードになる傾向が見られ結晶性が低下する。また、xが0.4になるとMnスピネル相のピークが現れるようになり、充放電容量の低下が懸念される。また、Li量を定めるyが1.0を切ると、先に説明したようにR-3m構造の(101)面に対する

(006)面の回折ピーク強度が1.0より大きくなりFm3m領域が増大し、充放電容量が低下する。逆に、yが1.3以上になると活物質表面に過剰Liが存在するようになり極板構成後腐食が発生しやすくなる。

【0037】したがって、Li_yNi_{1-x}Mn_xO₂の組成範囲は、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $1.0 \leq y \leq 1.3$ とすることが好ましい。以下の実施例では、 $x=0$ 、 0.2 および $y=1.0$ 、 1.1 とした場合の基本組成として説明している。

【0038】以下、各合成法について詳細に説明する。

(実施例1) 出発物質がNi(OH)₂、LiNO₃、MnO₂の場合について説明する。

【0039】所定の混合比になるように混合調整した出発物質50gをアルミナ容器に入れ、150℃で15時間予備乾燥して付着水分を脱水した後、第1の熱処理として500～700℃、焼成時間10～25時間、酸素雰囲気中で焼成を行ってから常温に戻し、図1と同一の結晶構造を有する中間体の生成条件をX線回折図から判断し選定した。

【0040】図7は、各焼成温度と焼成時間の条件で中間体の生成の有無をプロットしたものである。なお、各X線回折図から判断する際に、中間体と別の結晶構造を示す、例えば、未反応のLi化合物が含まれるような場合は適正でないと判断しプロットを除外している。

【0041】図7からわかるように、焼成温度550～650℃、焼成時間15～25時間の条件であれば中間体の生成は可能である。温度が500℃では未反応Li化合物が見られるし、700℃ではR-3m構造が一部見出されるのでこの条件では適正でない。また、焼成温度領域が生成可能範囲であっても、焼成10時間では未反応Li化合物が残存したり、25時間の場合では逆に焼成時間は既に十分であり、20時間の場合とほとんど

変化がないことから焼成時間の上限は20時間でも十分であると考えられる。

【0042】これらのことから、中間体を得る焼成条件は、酸素雰囲気中で焼成温度550～650℃、焼成時間15～20時間とすることが好ましい。

【0043】次に、上記条件のうち、例えば600℃で15時間焼成して得た中間体を十分に粉碎して100メッシュアンダーの粉体を得て、再度第2の熱処理を行う。

【0044】第2の熱処理として650～850℃、焼成時間15～30時間、酸素雰囲気中で焼成を行ってから常温に戻し、図2と同一の結晶構造を有する空間群R-3mの目的物の生成条件をX線回折図から判断し選定した。

【0045】図8は、各焼成温度と焼成時間の条件で目的物の生成の有無をプロットしたものである。なお、各X線回折図から判断する際に、目的物R-3m構造と別の結晶構造を示す例えば、空間群Fm3mの岩塩領域あるいは第1熱処理で得た中間体が残存するような場合は適正でないと判断しプロットを除外している。

【0046】図8からわかるように、焼成温度700～800℃、焼成時間20～25時間の条件であれば目的物の生成は可能である。温度が650℃では未反応の第1熱処理で得た中間体が残存するし、850℃ではFm3m構造が一部見出されるのでこの条件では適正でない。また、焼成温度領域が生成可能範囲であっても、焼成15時間では未反応の中間体が残存したり、30時間の場合では逆に焼成時間は既に十分であり、25時間の場合とほとんど変化がないことから焼成時間の上限は25時間でも十分であると考えられる。

【0047】これらのことから、R-3m構造の目的物を得る焼成条件は、上記で説明した中間体を経由した後、第2の熱処理として焼成温度700～800℃、焼成時間20～25時間、酸素雰囲気中で合成することが好ましい。

【0048】なお、出発物質として、NiCO₃を用いても、あるいは焼成雰囲気を空気で行っても同様の結果が得られた。また、本実施例1では、中間体として焼成温度600℃、焼成時間15時間の処理で得られたものをを用いたが、焼成温度550～650℃、焼成時間15～20時間の条件範囲で得られた中間体を用いても後工程の熱処理で有効な結果が得られる。

【0049】(実施例2) 出発物質がNi(OH)₂、Li₂CO₃、MnO₂の場合について説明する。

【0050】所定の混合比になるように混合調整した出発物質50gをアルミナ容器に入れ150℃で15時間予備乾燥して付着水分を脱水した後、第1の熱処理として600～800℃、焼成時間10～25時間、酸素雰囲気中で焼成を行ってから常温に戻し、図3と同一の結晶構造を有する中間体の生成条件をX線回折図から判断

し選定した。

【0051】図9は、各焼成温度と焼成時間の条件で中間体の生成の有無をプロットしたものである。なお、各X線回折図から判断する際に、中間体と別の結晶構造を示す例えば、未反応のLi化合物が含まれるような場合は適正でないとして判断しプロットを除外している。

【0052】図9からわかるように、焼成温度650～750℃、焼成時間15～25時間の条件であれば中間体の生成は可能である。温度が600℃では未反応Li化合物が見られるし、800℃ではR-3m構造が一部見出されるのでこの条件では適正でない。また、焼成温度領域が生成可能範囲であっても、焼成10時間では未反応Li化合物が残存したり、25時間の場合では逆に焼成時間は既に十分であり、20時間の場合とほとんど変化がないことから焼成時間の上限は20時間でも十分であると考えられる。

【0053】これらのことから、中間体を得る焼成条件は、酸素雰囲気中で焼成温度650～750℃、焼成時間15～20時間とすることが好ましい。

【0054】次に、上記条件のうち、例えば700℃で15時間焼成して得た中間体を十分に粉碎して100メッシュアンダーの粉体を得て、再度第2の熱処理を行う。

【0055】第2の熱処理として750～950℃、焼成時間15～30時間、酸素雰囲気中で焼成を行ってから常温に戻し、図2と同一の結晶構造を有する空間群R-3mの目的物の生成条件をX線回折図から判断し選定した。図10は、各焼成温度と焼成時間の条件で目的物の生成の有無をプロットしたものである。なお、各X線回折図から判断する際に、目的物R-3m構造と別の結晶構造を示す例えば、空間群Fm3mの岩塩領域あるいは第1熱処理で得た中間体が残存するような場合は適正ではないとして判断しプロットを除外している。

【0056】図10からわかるように、焼成温度800～900℃、焼成時間20～25時間の条件であれば目的物の生成は可能である。温度が750℃では未反応の第1熱処理で得た中間体が残存するし、950℃ではFm3m構造が一部見出されるのでこの条件では適正でない。また、焼成温度領域が生成可能範囲であっても、焼成15時間では未反応の中間体が残存したり、30時間の場合では逆に焼成時間は既に十分であり、25時間の場合とほとんど変化がないことから焼成時間の上限は25時間でも十分であると考えられる。

【0057】これらのことから、R-3m構造の目的物を得る焼成条件は、上記で説明した中間体を經由した後、第2の熱処理として焼成温度800～900℃、焼成時間20～25時間、酸素雰囲気中で合成することが好ましい。

【0058】なお、出発物質として、NiCO₃を用いてもあるいは焼成雰囲気を空気で行っても同様の結果が

得られた。また、本実施例2では、中間体として焼成温度700℃、焼成時間15時間の処理で得られたものを用いたが、焼成温度650～750℃、焼成時間15～20時間の条件範囲で得られた中間体を用いても後工程の熱処理で有効な結果が得られる。

【0059】(実施例3) 出発物質がNi(OH)₂、LiNO₃、MnO₂の場合について説明する。

【0060】所定の混合比になるように混合調整した出発物質50gをアルミナ容器に入れ150℃で15時間予備乾燥して付着水分を脱水した後、第1の熱処理として650～850℃、焼成時間10～30時間、酸素雰囲気中で焼成を行ってから常温に戻し、図4と同一の結晶構造を有する不完全な空間群R-3m構造を有する中間体の生成条件をX線回折図から判断し選定した。

【0061】図11は、各焼成温度と焼成時間の条件で中間体の生成の有無をプロットしたものである。なお、各X線回折図から判断する際に、中間体と別の結晶構造を示す例えば、実施例1で述べたNiO酸化物型中間体の残存や空間群Fm3m構造領域が存在するような場合は適正ではないとして判断しプロットを除外している。

【0062】図11からわかるように、焼成温度700～800℃、焼成時間15～30時間の条件であれば中間体の生成は可能である。温度が650℃では実施例1で述べたNiO酸化物型中間体が見られるし、850℃ではFm3m構造が一部見出されるのでこの条件では適正でない。また、焼成温度領域が生成可能範囲であっても、焼成15時間ではNiO酸化物型中間体が残存したり、30時間の場合では逆に焼成時間は既に十分であり、25時間の場合とほとんど変化がないことから焼成時間の上限は25時間でも十分であると考えられる。

【0063】これらのことから、中間体を得る焼成条件は、酸素雰囲気中で焼成温度700～800℃、焼成時間20～25時間とすることが好ましい。

【0064】次に、上記条件のうち、例えば750℃で25時間焼成して得た中間体を十分に粉碎して100メッシュアンダーの粉体を得て、再度第2の熱処理を行う。

【0065】第2の熱処理として200～400℃、焼成時間5～20時間、酸素雰囲気中で焼成を行ってから常温に戻し、図2と同一の結晶構造を有する空間群R-3mの目的物の生成条件をX線回折図から判断し選定した。

【0066】本実施例で得られる中間体は既にほぼ空間群R-3m構造ができていますので、判断基準は図2のミラー指数(101)面に対する(006)面もしくは(102)面の回折ピーク強度比が0.40以下であるという結晶パラメータを用いる。

【0067】図12は、各焼成温度と焼成時間の条件において上記回折ピーク強度比が0.40以下であるという結晶パラメータを得たものについてプロットしたもの

である。

【0068】図12からわかるように、焼成温度250～350℃、焼成時間10～15時間の条件であれば目的物の結晶パラメータが得られる。温度が200℃では十分な結晶成長が期待できず、400℃では結晶パラメータが再び0.4より大きくなる傾向があり、結晶内の再配列の乱れが原因であると推測される。

【0069】また、焼成温度領域が生成可能範囲であっても、焼成5時間では十分な結晶成長が期待できないし、20時間の場合では逆に焼成時間は既に十分であり、15時間の場合とほとんど変化がないことから焼成時間の上限は15時間でも十分であると考えられる。

【0070】これらのことから、R-3m構造の最終目的物を得る焼成条件は、上記で説明した中間体を經由した後、第2の熱処理として焼成温度250～350℃、焼成時間10～15時間、酸素雰囲気中で合成することが好ましい。なお、出発物質として、 NiCO_3 を用いてもあるいは焼成雰囲気を空気で行っても同様の結果が得られた。また、本実施例3では、中間体として焼成温度750℃、焼成時間25時間の処理で得られたものを用いたが、焼成温度700～800℃、焼成時間20～25時間の条件範囲で得られた中間体を用いても後工程の熱処理で有効な結果が得られる。

【0071】（実施例4）出発物質が Ni(OH)_2 、 Li_2CO_3 、 MnO_2 の場合について説明する。

【0072】所定の混合比になるように混合調整した出発物質50gをアルミナ容器に入れ150℃で15時間予備乾燥して付着水分を脱水した後、第1の熱処理として750～950℃、焼成時間15～30時間、酸素雰囲気中で焼成を行ってから常温に戻し、図5と同一の結晶構造を有する不完全な空間群R-3m構造を有する中間体の生成条件をX線回折図から判断し選定した。

【0073】図13は、各焼成温度と焼成時間の条件で中間体の生成の有無をプロットしたものである。なお、各X線回折図から判断する際に、中間体と別の結晶構造を示す例えば、実施例2で述べた NiO 酸化物型中間体の残存や空間群Fm3m構造領域が存在するような場合は適正ではないと判断しプロットを除外している。

【0074】図13からわかるように、焼成温度800～900℃、焼成時間20～30時間の条件であれば中間体の生成は可能である。温度が750℃では実施例1で述べた NiO 酸化物型中間体が見られるし、950℃ではFm3m構造が一部見出されるのでこの条件では適正でない。また、焼成温度領域が生成可能範囲であっても、焼成15時間では NiO 酸化物型中間体が残存したり、30時間の場合では逆に焼成時間は既に十分であり、25時間の場合とほとんど変化がないことから焼成時間の上限は25時間でも十分であると考えられる。

【0075】これらのことから、中間体を得る焼成条件は、酸素雰囲気中で焼成温度800～900℃、焼成時間

20～25時間とすることが好ましい。

【0076】次に、上記条件のうち、例えば850℃で25時間焼成して得た中間体を十分に粉碎して100メッシュアンダーの粉体を得て、再度第2の熱処理を行う。

【0077】第2の熱処理として200～400℃、焼成時間5～20時間、酸素雰囲気中で焼成を行ってから常温に戻し、図2と同一の結晶構造を有する空間群R-3mの目的物の生成条件をX線回折図から判断し選定した。

【0078】本実施例で得られる中間体は既にほぼ空間群R-3m構造ができているので、判断基準は図2のミラー指数(101)面に対する(006)面もしくは(102)面の回折ピーク強度比が0.40以下であるという結晶パラメータを用いる。

【0079】図14は、各焼成温度と焼成時間の条件において上記回折ピーク強度比が0.40以下であるという結晶パラメータを得たものについてプロットしたものである。

【0080】図14からわかるように、焼成温度250～350℃、焼成時間10～15時間の条件であれば目的物の結晶パラメータが得られる。温度が200℃では十分な結晶成長が期待できず、400℃では結晶パラメータが再び0.4より大きくなる傾向があり、結晶内の再配列の乱れが原因であると推測される。

【0081】また、焼成温度領域が生成可能範囲であっても、焼成5時間では十分な結晶成長が期待できないし、20時間の場合では逆に焼成時間は既に十分であり、15時間の場合とほとんど変化がないことから焼成時間の上限は15時間でも十分であると考えられる。

【0082】これらのことから、R-3m構造の最終目的物を得る焼成条件は、上記で説明した中間体を經由した後、第2の熱処理として焼成温度250～350℃、焼成時間10～15時間、酸素雰囲気中で合成することが好ましい。

【0083】なお、出発物質として、 NiCO_3 を用いてもあるいは焼成雰囲気を空気で行っても同様の結果が得られた。また、本実施例4では、中間体として焼成温度850℃、焼成時間25時間の処理で得られたものを用いたが、焼成温度800～900℃、焼成時間20～25時間の条件範囲で得られた中間体を用いても後工程の熱処理で有効な結果が得られる。

【0084】（比較例1）出発物質が Ni(OH)_2 、 LiNO_3 、 MnO_2 の場合について説明する。

【0085】所定の混合比になるように混合調整した出発物質50gをアルミナ容器に入れ150℃で15時間予備乾燥して付着水分を脱水した後、焼成温度750℃、焼成時間10時間、酸素雰囲気中で焼成を行った。

【0086】得られた試料のX線回折図を図15に示す。図15に示したように良好なR-3m構造を有する

結晶構造は得られない。

【0087】（比較例2）上記と同一組成で混合調整した出発物質50gをアルミナ容器に入れ150℃で15時間予備乾燥して付着水分を脱水した後、焼成温度750℃、焼成時間10時間、酸素雰囲気中で焼成を行い、常温に降温し、粉碎混合後、再度焼成温度750℃、焼成時間10時間、酸素雰囲気中で焼成を行った。

【0088】得られた試料のX線回折図を図16に示す。図16に示したように良好なR-3m構造を有する結晶構造は得られない。

【0089】実施例1～4で得られた試料と比較例1～2で得られた試料のモデルセルによる10サイクル充放電経過後における正極単極の放電容量を（表1）に示す。

【0090】

【表1】

試料	x	y	容量 (mAh/g)
実施例1	0	1.0	152
		1.1	153
	0.2	1.0	148
		1.1	155
実施例2	0	1.0	150
		1.1	151
	0.2	1.0	145
		1.1	151
実施例3	0	1.0	149
		1.1	152
	0.2	1.0	144
		1.1	147
実施例4	0	1.0	148
		1.1	152
	0.2	1.0	145
		1.1	149
比較例1	0	1.0	129
		1.1	137
	0.2	1.0	120
		1.1	131
比較例2	0	1.0	132
		1.1	135
	0.2	1.0	128
		1.1	135

【0091】なお、正極活物質組成として、 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ の組成範囲で、 $x=0, 0.2$ とし、 $y=1.0, 1.1$ とした。

【0092】実施例1より得られた試料として、中間体を焼成温度600℃、焼成時間15時間の処理で得、後工程で焼成温度750℃、焼成時間25時間の処理で得

た正極活物質とした。

【0093】実施例2より得られた試料として、中間体を焼成温度700℃、焼成時間15時間の処理で得、後工程で焼成温度850℃、焼成時間25時間の処理で得た正極活物質とした。

【0094】実施例3より得られた試料として、中間体を焼成温度750℃、焼成時間25時間の処理で得、後工程で焼成温度350℃、焼成時間15時間の処理で得た正極活物質とした。

10 【0095】実施例4より得られた試料として、中間体を焼成温度850℃、焼成時間25時間の処理で得、後工程で焼成温度350℃、焼成時間15時間の処理で得た正極活物質とした。

【0096】（表1）からわかるように、本発明の合成方法を用いれば、従来120～130mAh/gであった放電容量を140～150mAh/gの高容量化が図られる。

【0097】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明によれば活物質材料が化学式 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ において、式中x, yのモル数が $0 \leq x \leq 0.3, 1.0 \leq y \leq 1.3$ で表されるものであって、xが示すMnの原子モル数に相当するマンガン化合物と $1-x$ が示すNiの原子モル数に相当するNi(OH)₂, NiCO₃の群の中から選ばれた少なくとも1種のニッケル化合物とyが示すLi原子モル数に相当するリチウム化合物を出発物質として、これらを予備乾燥後、第1の熱処理を施し、降温過程を経て中間体を得た後、再度第1熱処理とは異なる温度で第2の熱処理を施し、焼成の処理雰囲気が空気もしくは酸素を用いる酸化雰囲気である合成方法を用いれば、高容量の正極活物質が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】LiNO₃を出発物質とし、第1熱処理温度が550～650℃で得られる中間体のX線回折図

【図2】目的物とする空間群R-3m構造の $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 正極活物質のX線回折図

【図3】Li₂CO₃を出発物質とし、第1熱処理温度が650～750℃で得られる中間体のX線回折図

40 【図4】LiNO₃を出発物質とし、第1熱処理温度が700～800℃で得られる中間体のX線回折図

【図5】Li₂CO₃を出発物質とし、第1熱処理温度が800～900℃で得られる中間体のX線回折図

【図6】従来の技術による合成法で得られた正極活物質のX線回折図

【図7】実施例1で用いた中間体を合成する焼成温度と焼成時間の関係を示した図

【図8】実施例1で用いた中間体からR-3m構造の目的物を得るための焼成温度と焼成時間の関係を示した図

50 【図9】実施例2で用いた中間体を合成する焼成温度と焼成時間の関係を示した図

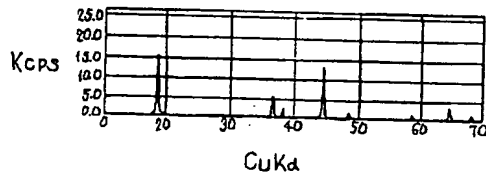
【図10】実施例2で用いた中間体からR-3m構造の目的物を得るための焼成温度と焼成時間の関係を示した図

【図11】実施例3で用いた中間体を合成する焼成温度と焼成時間の関係を示した図

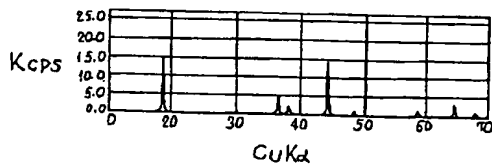
【図12】実施例3で用いた中間体からR-3m構造の目的物を得るための焼成温度と焼成時間の関係を示した図

【図13】実施例4で用いた中間体を合成する焼成温度

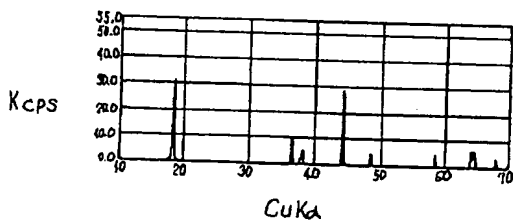
【図1】



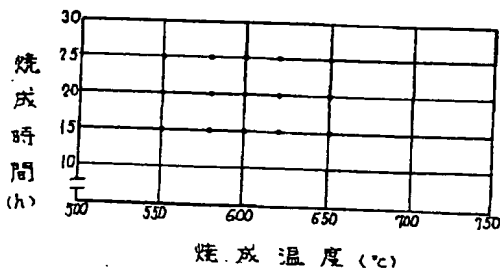
【図3】



【図5】



【図7】



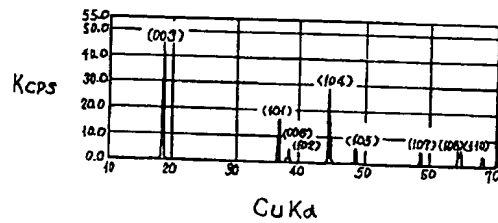
と焼成時間の関係を示した図

【図14】実施例4で用いた中間体からR-3m構造の目的物を得るための焼成温度と焼成時間の関係を示した図

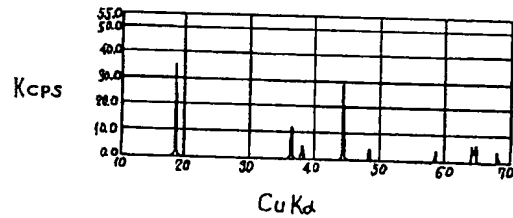
【図15】比較例1による合成法で得られた正極活物質のX線回折図

【図16】比較例2による合成法で得られた正極活物質のX線回折図

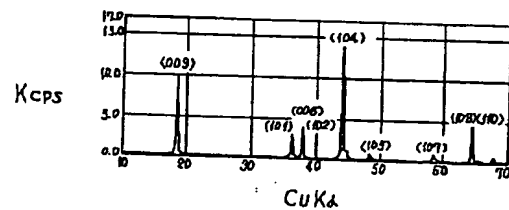
【図2】



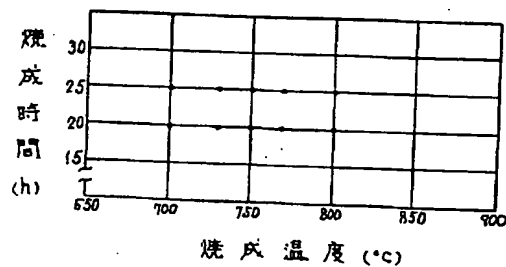
【図4】



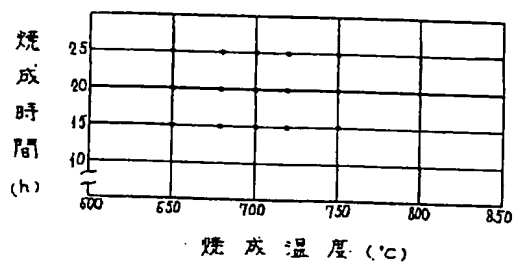
【図6】



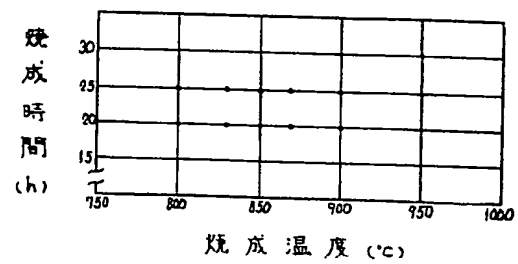
【図8】



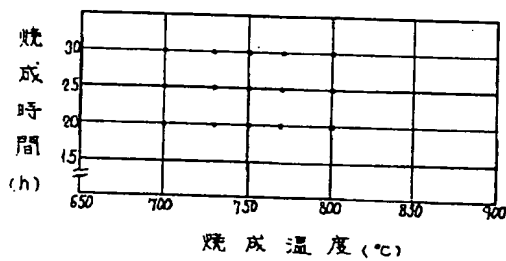
【図9】



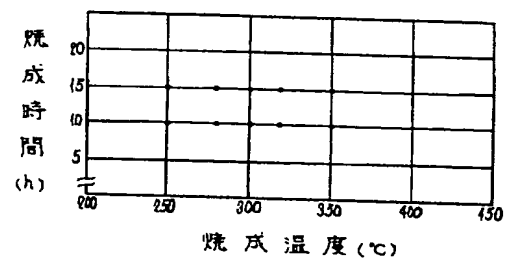
【図10】



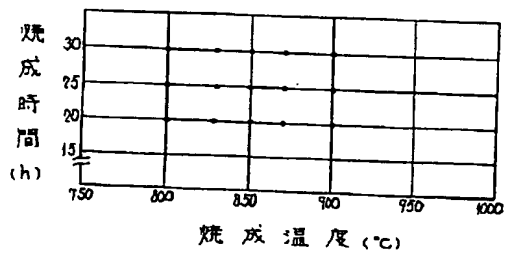
【図11】



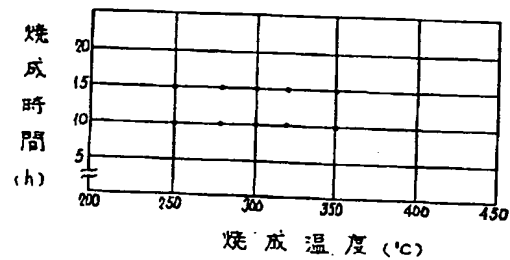
【図12】



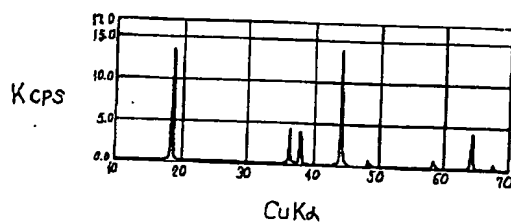
【図13】



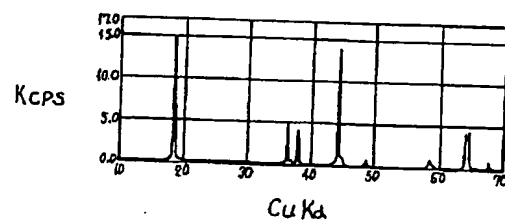
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

(72)発明者 岡村 一広
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 太田 璋
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内